

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-144336**

(43)Date of publication of application : **25.05.2001**

(51)Int.Cl.

H01L 35/22
B22F 3/105
B22F 3/14
C22C 1/04
H01L 35/14
H01L 35/34
H02N 11/00

(21)Application number : **11-327134** (71)Applicant : **SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD**

(22)Date of filing : **17.11.1999** (72)Inventor : **YAMASHITA OSAMU
SADATOMI NOBUHIRO**

(54) THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Si-band thermoelectric conversion material, which can be markedly improved in figure of merit by a method, wherein the conversion material is much decreased in thermal conductivity without deteriorating it in Seebeck coefficient and electrical conductivity.

SOLUTION: Ge is added to an Si-based thermoelectric conversion material, by which the thermoelectric conversion material can be reduced markedly in thermal conductivity, without changing it in carrier concentration. It is most preferable that the amount of Ge added to the conversion material ranges from 5 to 10 atom%, for reducing the thermoelectric conversion material in thermal conductivity. The thermoelectric conversion material has such a structure where Ge or additive element, which is added for turning the thermoelectric conversion material to a p-type semiconductor or an n-type semiconductor, is segregated at the grain boundaries of polycrystallines Si, by which a p-type or an n-type semiconductor which is 10^{17} to 10^{21} (M/m³) in carrier concentration and 35 w/m.K or lower in thermal conductivity can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-144336

(P2001-144336A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 L 35/22		H 0 1 L 35/22	4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/105		B 2 2 F 3/105	
	3/14		A
C 2 2 C 1/04		C 2 2 C 1/04	E
H 0 1 L 35/14		H 0 1 L 35/14	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-327134

(22) 出願日 平成11年11月17日 (1999. 11. 17)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 山下 治

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住

友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 貞富 信裕

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住

友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100075535

弁理士 池条 重信 (外1名)

Fターム(参考) 4K018 AA40 EA01 EA21 KA32

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Si基熱電変換材料のゼーベック係数、電気伝導率を低下させることなく、材料の熱伝導率を大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できるSi基熱電変換材料の提供。

【解決手段】 Si基熱電変換材料にGeを添加することにより、Si基材料中のキャリア濃度を変化させずに熱伝導率を大幅に低下させることができ、また熱伝導率を下げるには添加量が5~10原子%が最適で、Geあるいはさらにp型半導体またはn型半導体となすために添加した添加元素が、多結晶Siの粒界部に偏析した構造を持つことにより、キャリア濃度が $10^{17} \sim 10^{21}$ (M/m³)で、熱伝導率が35W/m・K以下のp型またはn型半導体を得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siに、Geを0.05原子%～20原子%、p型又はn型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて0.05原子%～5原子%含有し、Siが80%以上を占める多結晶体の粒界部にGeあるいはさらに添加元素の1種以上が偏析した結晶組織を有し、かつ気孔率が5～40%である熱電変換材料。

【請求項2】 半導体中のキャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21}$ (M/m³)である請求項1に記載の熱電変換材料。

【請求項3】 Siに、Geを0.05原子%～20原子%、p型又はn型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて0.05原子%～5原子%含有するように溶解したのち粉碎し、該粉碎粉をホットプレス又は放電プラズマ焼結することによって気孔率が5～40%の熱電変換材料を得る熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、SiにGeと種々の添加元素を総量で25原子%以下含有させた新規な熱電変換材料に係り、SiにGe元素とp型又はn型半導体となすための添加元素Aを適宜選定して添加して溶製し、冷却して得たp型、n型半導体の特定の結晶組織を有する材料を粉碎し、該粉碎粉をホットプレス処理や放電プラズマ焼結処理にて気孔率を高めることにより、低い電気抵抗率を有し、熱伝導率が低く、熱電変換効率の高い熱電変換材料を得る多結晶Si基熱電変換材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱電変換素子は、最近の産業界において要求の高い熱エネルギーの有効活用の観点から実用化が期待されているデバイスであり、例えば、排熱を利用し電気エネルギーに変換するシステムや、屋外で簡単に電気を得るための小型携帯用発電装置、ガス機器の炎センサー等、非常に広範囲の用途が検討されている。

【0003】 Siに、Geを加えることにより熱伝導率を低下させることができ、性能指数が向上することは、J. P. Dismukesら(J. Appl. Phys., 35(1964)2899.)やN. Kh. Abrikosovら(Sov. Phys. - Semicon., 2(1969)1468.)の報告で知られている。

【0004】 また、熱伝導率については、Si-Ge系あるいはInAs-GaAs系の半導体(上村欣一、西田勲著「熱電半導体とその応用」)において、異種元素を固溶体にするることにより熱伝導率が大幅に低下することは既によく知られている。

【0005】 このSi-Geは、その状態図における液相線と固相線の温度差の大きい全律固溶であり、SiとGeが偏析し易いという問題があった。また、上述したSi-Ge系材料はGeを20%以上含有するため、Geの原料コストが高く、汎用には至らなかったという現状があった。

【0006】 一方、発明者らは、先に生産性が良く品質が安

定した安価な熱電変換材料として、例えば、Si半導体中のキャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{21}$ (M/m³)になるようにP, B, Alなど種々の添加元素の単独又は複合添加とその添加量を調整することにより、ゼーベック係数が極めて大きく、熱電変換効率を著しく高めたSi基熱電変換材料を提案(WO99/22410)した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 前記Si基材料は、種々の添加元素によって熱伝導率を下げるのが可能で、また従来から知られるSi-Ge系、Fe-Si系に比べ、所定のキャリアー濃度でゼーベック係数が同等あるいはそれ以上に高くなり、熱電変換材料として大きな性能指数を示し高性能化できる。

【0008】 一般に、熱伝導率(κ)はキャリアー(自由電子)による伝導(κ_{el})とフォノンによる伝導(κ_{ph})の和で与えられる。半導体領域(キャリアー濃度 $< 10^{21}$ (M/m³))ではフォノンによる伝導が支配的であるので、熱伝導率を低下させるためにはフォノンの散乱を大きくする必要がある。それにはSi中に不純物元素を添加することが有効である。

【0009】 しかし、Siに2, 3族や5, 6族元素または遷移金属元素、希土類元素を添加すると、Si中にキャリアーが発生する。熱電変換材料として有効なキャリアー濃度は $10^{17} \sim 10^{21}$ (M/m³)であり、その添加量には限界がある。一方、熱電変換材料の性能指数向上のためには、前記Si基材料の熱伝導率をさらに低下させる必要があった。

【0010】 この発明は、Si基熱電変換材料のゼーベック係数、電気伝導率を低下させることなく、材料の熱伝導率を大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できるSi基熱電変換材料並びに熱電変換素子の提供を目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、Si基熱電変換材料の熱伝導率の低減について、組成的に種々検討した結果、Siと同じ4族元素のGeではキャリアーは発生せず、少量添加の場合はSiと置換されてダイヤモンド型結晶構造に入り、しかもSiと原子量が異なるためにフォノンの散乱が大きくなり、熱伝導率を大きく下げることができることに着目した。

【0012】 発明者らは、Geを0.05原子%～20原子%含有したSi基熱電変換材料に各種元素を添加してゼーベック係数が高くなるキャリアー濃度 $10^{19} \sim 10^{21}$ (M/m³)に調整したp型半導体とn型半導体のインゴットを作製した後、それらの熱伝導率を下げる方法を種々検討した結果、バルク半導体をポーラスにすることにより、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を損ねることなく、熱伝導率が大幅に低下することを発見し、この発明を完成した。

【0013】 すなわち、この発明は、Geを0.05原子%～20原子%、p型又はn型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて0.05原子%～5原子%含有するように溶解した

のち粉碎し、該粉碎粉をホットプレス又は放電プラズマ焼結することによって気孔率が5~40%の多結晶Si基材料にすることを特徴としている。

【0014】

【発明の実施の形態】この発明において、熱電変換材料の結晶組織は、基本的に多結晶Siで、各結晶粒内は添加元素を含むがほとんどがSiであり、このSi結晶粒の粒界面にGeと添加元素が同時に偏析した構造を特徴とする。これを便宜上、Siが80原子%以上を占める多結晶体をシリッチ相と、添加元素の1種以上が半分以上を占める粒界面相を添加元素リッチ相という。なお、シリッチ相のサイズは冷却速度で異なるが、10~500 μ m程度である。

【0015】GeとPやBの添加元素の結晶粒界面偏析状況とキャリアー濃度との関係を調査した結果、添加量から得られるキャリアー濃度と実測キャリアー濃度はほぼ一致することを確認した。また、シリッチ相の粒界面にGeまたはGeと前記添加元素リッチ相が形成された組織によって、結晶粒界面に添加元素を偏析させ、キャリアーによる電気伝導が大きく、結晶粒内のシリッチ相で高いゼーベック係数が得られること、さらに最も重要なことは熱伝導率が50W/m \cdot K以下と低減できることを確認した。

【0016】この発明の熱電変換材料において、Geが0.05原子%未満では熱伝導率が高いため、高い性能指数は得られず、また、20原子%を超えると熱伝導率は若干低下するが、同時に粒内のシリッチ相にもGeが拡散し、固溶するため、Siの高いゼーベック係数が低下し、性能指数を低下させる原因となる。よって、Geの含有は0.05~20原子%の範囲とする。

【0017】添加元素としては、p型、n型半導体になるものであれば、特に限定はしないが、あまりイオン半径の異なる元素を添加すると、ほとんどが粒界面相に偏析してしまうので、イオン半径はSiのそれに比較的近い元素が好ましく、以下に好適例を説明する。

【0018】この発明において、SiをP型半導体またはN型半導体となすための添加元素は、所要範囲内のキャリアー濃度で熱伝導率を低下させると同時に、高いゼーベック係数を得るために添加するものである。熱電変換材料の用途を考慮すると、熱源、使用箇所や形態、扱う電流、電圧の大小などの用途に応じて、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率のいずれの特性に重点を置くかで変わるが、選択元素の添加量によりキャリアー濃度を選定できる。従って、添加元素はいずれの元素でもよく、1種以上を0.05原子%~5原子%の範囲で含有させるとよい。

【0019】p型半導体となすための添加元素としては、Aグループ群(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl)、遷移金属元素M₁群(M₁: Y, Mo, Zr)の各群から選択する1種又は2種以上が望ましい。中でも特に好ましい添加元素はB, Ga, Alである。

【0020】N型半導体となすための添加元素は、Bグループ群(N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te)、遷移金属元素M₂群(M₂: T

i, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素群RE(R E: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu)の各群から選択する1種又は2種以上が望ましい。中でも特に好ましい添加元素はP, Cuである。

【0021】この発明において、3族元素と5族元素の各々を少なくとも1種ずつ添加して、キャリアー濃度を10¹⁹~10²¹(M/m³)に制御することにより、キャリアー濃度を変えずにフォノンの散乱を大きくしてやるのが可能で、熱伝導率を低下させることが可能である。また、3族元素を5族元素より多く含有させるとp型半導体を得られ、5族元素を3族元素より多く含有させるとn型半導体を得られる。

【0022】この発明によるSi基熱電変換材料は、Si基溶解材を粉碎、焼結して上述の組織を得るが、溶解方法としては、アーク溶解法、高周波溶解法が量産に最適で好ましい。

【0023】この発明において、インゴットの作製方法としては、公知チョクラルスキー(CZ)法、フローティングゾーン(FZ)法が採用できる。また、ゾーンレベリング(ZL)法にて製造することも可能である。

【0024】さらに、Si系溶解材を浅いプレートに流し込み冷却してより薄板を作製する方法や、公知のメルトクエンチ法などのロール冷却法を利用して、薄板を作製して粉碎しやすくするのもよい。

【0025】発明者らは、P型Si-Ge半導体を作製するために、遷移金属元素、2,3族元素をキャリアー濃度が10¹⁹~10²¹(M/m³)になるように、単独もしくは複合添加して溶解したインゴットを粗粉碎、ディスクミル粉碎、ジェットミル粉碎した後、該粉末の成形温度、圧力の条件を変えてホットプレス処理や放電プラズマ焼結することにより、気孔率が制御されたP型半導体の熱電変換材料を作製して熱電変換特性を測定した。

【0026】Bを0.3原子%添加したSi_{0.95}Ge_{0.05} p型半導体では、ゼーベック係数と電気抵抗は気孔率40%までは気孔率によって大きな変化はなかったが、熱伝導率は気孔率5%から気孔率の増加とともに大幅に低下し、気孔率40%でアーク溶解したインゴットの約30%まで低下することが分かった。

【0027】p型半導体では、気孔率5%未満では、熱伝導率はインゴットのそれと殆ど変わらず、また気孔率が40%を超えると、ゼーベック係数が低下し、また電気抵抗率も増加するので、結果的に性能指数が低下することが分かった。ここで気孔率(X%)はインゴットの密度を100%としてホットプレス品の相対密度(Y%)から、(100-Y)(%)の計算式より求めた。

【0028】一方、n型Si基材料を作製するために、希土類元素、5,6族元素をキャリアー濃度が10¹⁹~10²¹(M/m³)になるように、単独もしくは複合添加して溶解したインゴットを粗粉碎、ディスクミル粉碎、ジェットミル粉碎

した後、該粉末の成形温度、圧力の条件を変えてホットプレス処理や放電プラズマ焼結することにより、気孔率が制御されたn型半導体の熱電変換材料を作製して熱電変換特性を測定した。

【0029】Pを0.4原子%添加したSi_{0.95}Ge_{0.05} n型半導体では、ゼーベック係数と電気抵抗はp型半導体同様に気孔率40%までは気孔率によって大きな変化はなかったが、熱伝導率は気孔率5%から気孔率の増加とともに大幅に低下し、気孔率40%でアーク溶解したインゴットの約30%まで低下することが分かった。

【0030】n型半導体では、気孔率5%未満では熱伝導率はインゴットのそれと殆ど変わらず、また気孔率が40%を超えると、ゼーベック係数が低下し、また電気抵抗率も増加するので、結果的に性能指数が低下することが分かった。

【0031】この発明において、ホットプレス処理条件は、温度1423～1573K、圧力49～147MPが好ましい。温度が1423K未満では焼結体の気孔率が40%を超え、また温度が1573Kを超えると一部溶解する現象が起こる。また圧力は所定の気孔率になるように適宜選定すればよい。

【0032】この発明において、放電プラズマ焼結処理条件は、温度1503K～1573K、圧力49～147MPが好ましい。温度が1503K未満では焼結体の気孔率が40%を超え、又温度が1573Kを超えると一部溶解する現象が起こる。

【0033】

【実施例】実施例1

p型Si-Ge半導体を作製するため、高純度単結晶Si(10N) *

	サンプル No	組成(at%)		添加物		キャリアー 濃度 (M/cm ³)	平均粉碎 粒 径 (μm)	極型
		Si	Ge	添加元素	添加量 (at%)			
実 施 例 1	A	99.5	0.5	B	0.2	9.2×10 ¹⁹	4.2	P
	B	95.0	5.0	B	0.3	1.5×10 ²⁰	3.8	P
	C	95.0	5.0	P	0.4	1.8×10 ²⁰	4.0	N
	D	80.0	20.0	GaP	0.4	2.2×10 ²⁰	4.5	N
				P	0.3			
	E	70.0	30.0	B	0.3	1.2×10 ²⁰	4.8	P

【0039】

* と表1に示す種々の元素を所定の割合で秤量した後、Arガス雰囲気中でアーク溶解した。得られたボタン状のインゴットを粗粉碎、ディスクミル粉碎した後、ジェットミル粉碎して表1に示す平均粒径の粉末を作製した。

【0034】その後、表2に示すホットプレス条件で1時間保持し、表2に示す種々の気孔率を有する焼結体を作製した。またさらに表3に示す放電プラズマ焼結条件で3分間保持し、表3に示す種々の気孔率を有する焼結体を作製した。なお、放電プラズマ焼結装置はイズミテック社製のSPS-2040を用いた。

【0035】得られた焼結体を5×5×5mm、10×10×2mm、外径10×2mmの形状に切断加工して、それぞれゼーベック係数、ホール係数(電気抵抗含む)、熱伝導率測定用の試料を作製した。

【0036】ゼーベック係数は、高温部の電極をPt、低温部の電極をPtにして、それらの温度差を6Kに設定し、高温部と低温部の平均温度323KでのP型半導体の熱起電力を測定した後、その熱起電力を6Kで割った値として求めた。

【0037】また、ホール係数の測定は、323Kで交流法により行い、またその時、四端子法により電気抵抗率も測定した。さらに熱伝導率はレーザーフラッシュ法により323Kで測定を行った。それらの測定結果を表2及び表3に示す。

【0038】

【表1】

【表2】

No.	サンプル	極型	ホットプレス条件		気孔率 (%)	ゼーベック 係数 S(mV/°C)	電気抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/mK)	性能指数 (1/K)
			温度 (K)	圧力 (MP)					
1	A	P	----	----	0	0.096	6.68×10^{-6}	54.0	2.5×10^{-5}
2	A	P	1573	147	5	0.091	7.12×10^{-6}	32.1	3.6×10^{-5}
3	A	P	1573	49	8	0.087	7.65×10^{-6}	27.5	3.6×10^{-5}
4	A	P	1543	49	22	0.080	8.14×10^{-6}	21.3	3.7×10^{-5}
5	B	P	----	----	0	0.142	1.11×10^{-5}	8.75	2.1×10^{-4}
6	B	P	1553	147	8	0.136	1.32×10^{-5}	5.18	2.7×10^{-4}
7	B	P	1523	49	23	0.124	1.47×10^{-5}	3.72	2.8×10^{-4}
8	B	P	1493	49	40	0.113	1.92×10^{-5}	2.81	2.4×10^{-4}
9	C	N	----	----	0	0.168	9.31×10^{-6}	10.2	3.0×10^{-4}
10	C	N	1553	147	10	0.149	9.84×10^{-6}	6.53	3.5×10^{-4}
11	C	N	1523	49	22	0.137	1.13×10^{-5}	4.01	4.1×10^{-4}
12	C	N	1493	49	31	0.131	1.32×10^{-5}	3.42	3.8×10^{-4}
13	C	N	1463	49	41	0.124	1.65×10^{-5}	3.25	2.9×10^{-4}
14	D	N	----	----	0	0.141	6.10×10^{-6}	5.10	6.4×10^{-4}
15	D	N	1503	147	11	0.133	6.42×10^{-6}	3.80	7.3×10^{-4}
16	D	N	1473	49	27	0.121	7.15×10^{-6}	3.04	6.7×10^{-4}
17	D	N	1423	147	34	0.115	8.04×10^{-6}	2.53	6.5×10^{-4}
18	D	N	1403	49	43	0.101	9.04×10^{-6}	2.36	4.8×10^{-4}
19	E	P	----	----	0	0.121	8.51×10^{-6}	5.37	3.2×10^{-4}
20	E	P	1473	147	8	0.110	9.13×10^{-6}	4.62	2.9×10^{-4}
21	E	P	1443	49	24	0.104	9.97×10^{-6}	3.68	2.9×10^{-4}
22	E	P	1393	49	41	0.093	1.29×10^{-5}	2.54	2.6×10^{-4}

【0040】

【表3】

No.	サンプル	極型	放電プラズマ 焼結条件		気孔率 (%)	ゼーベック 係数 S(mV/℃)	電気抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	熱伝導率 (W/mK)	性能指数 (1/K)
			温度 (K)	圧力 (MP)					
1	A	P	---	---	0	0.096	6.68×10^{-6}	54.0	2.5×10^{-5}
23	A	P	1573	49	23	0.080	8.16×10^{-6}	21.3	3.7×10^{-5}
24	A	P	1543	49	34	0.072	8.74×10^{-6}	18.4	3.2×10^{-5}
5	B	P	---	---	0	0.142	1.11×10^{-5}	8.75	2.1×10^{-4}
25	B	P	1553	49	18	0.181	1.36×10^{-5}	4.14	3.0×10^{-4}
26	B	P	1493	49	46	0.101	2.05×10^{-5}	2.64	1.9×10^{-4}
9	C	N	---	---	0	0.168	9.31×10^{-6}	10.2	3.0×10^{-4}
27	C	N	1553	49	16	0.141	1.03×10^{-5}	5.14	3.8×10^{-4}
28	C	N	1463	49	46	0.117	1.84×10^{-5}	2.98	2.5×10^{-4}
14	D	N	---	---	0	0.141	6.10×10^{-6}	5.10	6.4×10^{-4}
29	D	N	1503	49	14	0.127	6.74×10^{-6}	3.42	7.0×10^{-4}
30	D	N	1423	49	40	0.107	8.76×10^{-6}	2.78	4.7×10^{-4}
18	D	N	1403	49	43	0.101	9.04×10^{-6}	2.54	4.4×10^{-4}
31	D	N	1473	49	21	0.106	9.73×10^{-6}	4.14	2.8×10^{-4}

【0041】

【発明の効果】この発明による熱電変換材料は、実施例に明らかなように、ゼーベック係数が $0.072 \sim 0.149 \times 10^{-4}$ mV/Kであり、新規なSi基熱電変換材料が本来有するゼ*

*ゼーベック係数を低下させることなく、材料の熱伝導率を 33 (W/m・K)以下に大きく低下させて、性能指数の大幅な向上が実現できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H 0 1 L 35/34

H 0 2 N 11/00

識別記号

F I

H 0 1 L 35/34

H 0 2 N 11/00

ターマコード (参考)

A